

(12) NACH DEM VERTRÄG, DURCH DEN DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106029 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 37/00**,
35/10, 35/02 (DE). HAAS, Alfred [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse
27, 69214 Eppelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01969

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Juni 2003 (11.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 26 131.8 12. Juni 2002 (12.06.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÜTH, Ferdi [DE/DE]; Bunsenstrasse 12, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE). SCHWICKARDI, Manfred [DE/DE]; Lembkestrasse 6, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE). SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leonhard-Stinnes-Strasse 68, 45470 Mülheim an der Ruhr

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zwei- und Dreibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/106029 A1

(54) Title: THERMALLY STABILE MATERIALS HAVING HIGH SPECIFIC SURFACES

(54) Bezeichnung: THERMISCH STABILE MATERIALIEN MIT HOHER SPEZIFISCHER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to materials which are stable at high temperatures and which have high specific surfaces. Said materials are produced by heating them to a temperature in a matrix above the later temperature at which they are used, e.g. aluminium oxide or zircon oxide. The temperature of the specific surfaces thereof, after relatively long tempering, is 1100°C or 1000°C, even above 50 m²/g or 10 m²/g. Carrier catalysts can be also be produced according to said method.

(57) Zusammenfassung: Bei hohen Einsatztemperaturen stabile Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen lassen sich dadurch herstellen, dass sie bei ihrer Erzeugung in einer Matrix auf eine Temperatur aufgeheizt werden, die über der späteren Einsatztemperatur liegt, z.B. Aluminiumoxid oder Zirkonoxid, deren spezifische Oberflächen auch nach längerem Temperiern bei 1100°C bzw. 1000°C noch über 50 m²/g bzw. 10 m²/g betragen. Auch Trägerkatalysatoren lassen sich nach diesem Verfahren herstellen.

Thermisch stabile Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche

Die vorliegende Erfindung beschreibt thermisch stabile Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche sind von großer technischer Bedeutung in vielen Bereichen. So werden beispielsweise Aluminiumoxide und Zirconiumoxid-basierte Materialien als Washcoats in Autoabgaskatalysatoren eingesetzt, um eine hohe Dispersion der Edelmetallkomponente zu erreichen (E.S.J. Lox, B.H. Engler, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley VCH, Weinheim 1997, 1559 ff). Auch für Chemiekatalysatoren sind hohe spezifische Oberflächen von großer Bedeutung, um eine möglichst hohe Aktivität für die katalysierte Reaktion zu gewährleisten.

So können Oxide mit spezifischen Oberflächen von etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$ durch Fällung oder Cofällung der entsprechenden Hydroxide aus Salzlösungen und anschließende Calcinierung erhalten werden [M. Daturi et al., *J. Phys. Chem.* 2000, 104, 9186, M.F.L. Johnson, J. Mooi, *J. Catal.* 1968, 10, 342; G.K. Chuah, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, 37, 345; M.A. Valenzuela et al., *Appl. Catal. A: General* 1997, 148, 315; G. Busca et al., *Chem. Mater.* 1992, 4 595; A. Alejandre et al., *Chem. Mater.* 1999, 11, 939; R. Roesky et al., *Appl. Catal. A: General* 1999, 176, 213; J.M. Lee et al. US 4446201 1984]. Höhere spezifische Oberflächen von $100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ sind erreichbar, wenn entsprechende Vorläuferphasen vor der Calcinierung durch Sol-Gel - Prozesse hergestellt werden, wobei üblicherweise Alkoxide oder andere organische Metallverbindungen eingesetzt werden [A.C. Pierre et al., *Langmuir* 1998, 14, 66; E. Elaouli et al., *J. Catal.* 1997, 166, 340; Y. Mizushima, M. Hon, *J. Mater. Res.* 1993, 8, 2993; K. Maeda et al. *J. Chem. Soc.* 1992, 88, 97; M.A. Valenzuela et al., *Appl. Catal. A: General* 1997, 148, 315; C. Otero Aréan et al., *Mater. Lett.* 1999, 39, 22; G. Busca et al., *Catal. Today* 1997, 33, 239-249; E. Escalona Platero et al., *Res. Chem. Intermed.* 1999, 25, 187]. Die Größe der spezifischen Oberflächen wird durch die Partikelgröße der entstehenden Oxide bestimmt, wobei kleinere Partikel, bezogen auf das Gewicht der Probe, größere Oberflächen ergeben.

Allerdings verlieren die Materialien, die für die oben genannten Anwendungen eingesetzt werden, typischerweise durch Sinterprozesse oder Phasenumwandlungen ihre hohen spezifischen Oberflächen bei Hochtemperaturbehandlungen, wie sie etwa im Autoabgas bei langem Vollastbetrieb auftreten können, wodurch ihre Einsatzeigenschaften stark negativ beeinflusst werden (E.S.J. Lox, B.H. Engler, Wiley-VCH, Weinheim 1997, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 1615). Es besteht deshalb ein Interesse, Materialien zu entwickeln, deren hohe spezifische Oberfläche auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt.

5

10 Bekannt sind Verfahren zur Herstellung von Oxiden hoher spezifischer Oberfläche, z.B. von ZrO_2 oder CeO_2ZrO_2 , bei denen die Materialien aus einem Precursor in den Poren einer Matrix, z.B. Aktivkohle oder Cellulose, erzeugt werden [M. Ozawa, M. Kimura, J. Mater. Sci. Lett. 1990, 9, 446; A.N. Shigapov et al., Appl. Catal. A, General, 2001, 210, 287]. Aluminate können auch durch thermische Behandlung von ionengetauschten Zeolithen entstehen.

15 Durch Calcinierung Übergangsmetall-getauschter Zeolithe entstehen so Spinell-Partikel in einer silicatischen Matrix, die nach Auflösung der Matrix Oberflächen bis zu $200 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen [W. Schmidt, C. Weidenthaler, Chem. Mater. 2001, 13, 607; T. Ogushi, JP 62-265114A, 1988].

20 Auch Zeolithe sind in den Poren von Aktivkohlen hergestellt worden (C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, Chem. Commun. 1999, 673) oder Aktivkohlen sind in einem komplexen Verfahren als Exotemplate unter Nutzung überkritischer Fluide zur Synthese von Nanoteilchen genutzt worden (H. Wakayama et al Chem. Mater. 2001, 13, 2392). Bei allen genannten Routen auf der Basis von Aktivkohlen oder Cellulose erfolgt die Entfernung der Matrix jedoch durch

25 Abbrand ohne weitere Maßnahmen, wodurch die hergestellten Materialien keine besonderen thermischen Eigenschaften haben.

30 So entsteht das Oxid nach der Methode von Ozawa und Kimura [M. Ozawa, M. Kimura, J. Mater. Sci. Lett. 1990, 9, 446] bei der Verbrennung der Aktivkohle bei Temperaturen, die im Bereich der späteren Einsatztemperaturen oder sogar darunter liegen. Die solcherart hergestellten Oxide sintern typischerweise bei Temperaturen, die über der Verbrennungstemperatur der Kohle liegen, wodurch ihre spezifischen Oberflächen drastisch reduziert werden. Ähnliches gilt für die Partikel, die aus Zeolith-Precursoren gebildet werden, die bei höheren Temperaturen oder längerer thermischer Behandlung bereits in der Silicatmatrix zu sehr großen Kristalliten anwachsen, wodurch ihre spezifische Oberfläche bereits bei der Bildung drastisch verringert wird [C. Weidenthaler, W. Schmidt, Chem.

35

Mater. 2000, 12, 3811]. Die Matrix wirkt sich bei diesem Verfahren nicht begrenzend auf das Partikelwachstum aus.

5 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von Materialien mit hoher Oberfläche herzustellen, die eine solche thermische Stabilität aufweisen, daß sich die Oberfläche bei deren Einsatztemperatur im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien kaum oder nur noch wenig ändert.

10 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Sinterung und Phasenumwandlung bei hohen Temperaturen vermieden werden können, wenn die Materialien schon bei ihrer Herstellung mit Temperaturen behandelt werden, die oberhalb der späteren Einsatztemperatur liegen.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Materials mit bei hoher Einsatztemperatur hoher spezifischer Oberfläche, wobei das Material, eingebettet in eine Matrix, durch thermische Vorbehandlung erzeugt und die Matrix anschließend entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Vorbehandlung ein Aufheizen auf eine Temperatur umfasst, die über der Einsatztemperatur liegt.

20 Die thermische Vorbehandlung erfolgt hierbei vorzugsweise in einer Matrix, in der die Partikel des Materials bzw. dessen Vorstufe, derart eingeschlossen sind, dass ein Sintern verhindert wird. Eine solche Matrix wird vorzugsweise aus Materialien ausgewählt, die sich chemisch oder physikalisch nach der Bildung des erfindungsgemäß hergestellten Materials mit hoher spezifischer Oberfläche wieder entfernen lässt. Geeignete Beispiele für 25 Matrixmaterialien können z. B. aus gewählt sein aus feinteiligen Kohlenstoffmaterialien, wie Aktivkohle und geordnete Kohlenstoffe, und/oder aus Kieselgelen, insbesondere geordneten Kieselgelen.

30 Das Entfernen der Matrixmaterialien kann beispielsweise durch Reaktion mit einem reaktiven Gas erfolgen, wie durch Überführen dieser Materialien in gasförmige Verbindungen, z. B. wenn das reaktive Gas Sauerstoff ist, durch Verbrennen, oder durch Auflösen der Matrixmaterialien durch geeignete Mittel, beispielsweise mit Hilfe von starken Säuren oder Laugen. Wird ein Kohlenstoffmaterial als Matrix eingesetzt hat sich die Verbrennung zu CO₂ als geeignetes Verfahren zu dessen Entfernung erwiesen. Kieselgele 35 und ähnlich Materialien können beispielsweise durch Auflösen mit starken Säuren oder Laugen, wie HF oder NaOH entfernt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Precursor für das Material mit hoher spezifischer Oberfläche auf das Matrixmaterial aufgebracht, d.h. es wird in deren Poren eingeschlossen. Anschließend erfolgt das Umwandeln bzw. die Überführung des
5 Precursors in das herzustellende Material. Vorzugsweise ist der Precursor ein solches Material bzw. weist eine solche Zusammensetzung auf, daß sich bei hohen Temperaturen das herzustellende Material bildet. Sollen beispielsweise Metalloxide hergestellt werden, können als Precursor beispielsweise deren Nitrate eingesetzt werden, die sich bei erhöhten
10 Temperaturen in die Oxide umwandeln. Das herzustellende Material wird erfindungsgemäß in Gegenwart des Matrixmaterials auf eine Temperatur erhitzt, die oberhalb der späteren Einsatztemperatur liegt. Eine gute thermische Stabilität der erhaltenen Materialien wird erreicht, wenn thermische Behandlung einer Temperatur über 100 °C über der späteren Einsatztemperatur liegt. Vorzugsweise erfolgt die thermische Behandlung über einen
15 solchen Zeitraum, daß sich die Oberfläche des herzstellenden Materials gar nicht oder möglichst wenig ändert.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien wird zunächst eine thermische Vorbehandlung unter Schutzgas bei sehr hohen Temperaturen, deutlich (50°C, besser 100°C oder mehr) über der späteren Einsatztemperatur der Materialien, vorgenommen, um
20 einen vorzeitigen Abbrand des Matrixmaterials, beispielsweise der Aktivkohle-Matrix, zu vermeiden. Es wurde festgestellt, daß durch die sehr hohen Temperaturen während der Behandlung die in der Matrix erzeugten Materialien passiviert werden. Auch ist es möglich, die thermodynamisch stabilsten Phasen zu erzeugen werden. Nach der thermischen Vorbehandlung kann das Matrixmaterial, wie Aktivkohle, bei niedrigeren Temperaturen
25 unter einer reaktiven Gasatmosphäre, z. B. in Gegenwart von Sauerstoff, abgebrannt werden, worauf das gewünschte Material zurückbleibt. Werden Kieselgele als Matrixmaterialien eingesetzt, so können diese beispielsweise mit HF oder NaOH aufgelöst und somit entfernt werden. Die Beschreibung dieser Verfahrensweise soll das Vorgehen nur
30 beispielhaft erläutern und in keiner Weise einschränken. Es können auch andere Matrices als Aktivkohle verwendet werden oder andere Verfahren zur Matrixentfernung außer der Calcinierung. Um geordnete thermisch stabile Oxide herzustellen, hat es sich als bevorzugt erwiesen, Matrixmaterialien mit sogenannte geordneter Porenstruktur einzusetzen, d.h. Materialien mit möglichst einheitlicher Porenstruktur. Als Beispiele können z. B. geordnete Kohlenstoffe wie CMK-1, SNU-1 oder Silica-Materialien, wie CMK-3 oder geordnete
35 Kieselgele, wie SBA-15 oder MCM-48 genannt werden. Der Fachmann ist in der Lage, hier eine entsprechende Verfahrens- und Materialauswahl zu treffen. Durch die Auswahl von

- 5 -

entsprechenden Matrixmaterialien ist es möglich, die Teilchengröße der erfindungsgemäß erhältlichen Teilchen einzustellen, insbesondere nach oben zu begrenzen. Das Material mit hoher spezifischer Oberfläche weist vorzugsweise eine hohe thermische Stabilität auf, so dass es bei Prozessen, die bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, eingesetzt werden kann. Beispiele für derartige Materialien sind Metalloxide. Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Materialien vorzugsweise um Oxide mit hohen Schmelzpunkten, z. B. über 1500° C. Als Oxide kommen Oxide der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Mg, Ca, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, U, Th und der Lanthanide oder Mischungen davon in Frage. Die erfindungsgemäß hergestellten Oxide weisen vorzugsweise eine Oberfläche über 10 m²/g, insbesondere über 50 m²/g auf. Es lässt sich beispielsweise γ -Aluminiumoxid herstellen, das auch nach thermischer Behandlung über einen Zeitraum von 3 h bei 1100° C in Gegenwart von Luft eine spezifische Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist. Es können Zirkonoxide Referenzbeispiele belegen, dass die mit herkömmlichen Verfahren, d. h. ohne Hochtemperaturbehandlung, erzielbaren Oberflächen deutlich kleiner sind. Ferner ist es möglich ZrO₂ und Oxidmischungen mit einem molaren Anteil an ZrO₂ über 50% zu erhalten, die nach thermischer Behandlung in Luft bei 1000°C über einen Zeitraum von 3h noch eine spezifische Oberfläche von mindestens 10 m²/g aufweisen. Erfindungsgemäß erhältliches MgAl₂O₄ weist beispielsweise nach thermischer Behandlung an Luft bei 750°C über 1h noch eine spezifische Oberfläche von mindesten 50 m²/g auf.

Ein weiterer Gegenstand sind Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

Wegen ihrer thermischen Stabilität eignen sich die erfindungsgemäß Materialien beispielsweise als Trägermaterialien für Katalysatoren, wie für Katalysatoren, die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Ein mögliches Einsatzgebiet sind die KFZ-Katalystoren, die bei Arbeitstemperaturen zwischen etwa 300 und 600°C eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß Verfahren ist darüber hinaus geeignet, direkt Trägerkatalysatoren mit einer Metallkomponente und einem oxidischen Träger zu erzeugen. In dieser Ausführungsform wird eine geeignete Metallkomponente dem Herstellungsverfahren zugesetzt, welche dann nach der Temperung in Form von kleinen Metallpartikeln in hoher Dispersion auf dem oxidischen Trägermaterial vorliegt. Die Mehrheit der Partikel ist vorzugsweise unter 20 nm groß. Es sind jedoch auch Trägerkatalysatoren herstellbar, bei denen die Mehrheit der Metallpartikel kleiner als 5 nm oder sogar kleiner als 2 nm ist. Die

Metallkomponente kann gegebenenfalls durch einen Reduktionsschritt aus oxidischen Partikeln der entsprechenden Größen erhalten werden.

5

Beispiele

Diese Beispiele sollen das Verfahren nur erläutern und in keiner Weise einschränken. Der Fachmann ist in der Lage, durch geeignete Auswahl von Vorläuferverbindungen, Matrices und Behandlungsbedingungen auch andere Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und hoher thermischer Stabilität herzustellen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Aktivkohle mit konzentrierter Aluminiumnitrat-Lösung imprägniert und die Probe dann auf 1300°C unter Argon geheizt. Alternativ können auch andere Schutzgase verwendet werden, wie etwa andere Edelgase.

Die Verwendung von Stickstoff kann im Falle des Aluminiumoxids zur Bildung von Aluminiumnitrid führen, bei anderen Oxiden ist Stickstoff als Schutzgas jedoch verwendbar. Der Fachmann ist in der Lage eine entsprechende Auswahl zu treffen. Das Komposit aus Kohle und dem Zersetzungspunkt des Aluminiumnitrats zeigte in einem Röntgenbeugungsexperiment ausschließlich sehr breite Reflexe, die überraschenderweise nicht α -Aluminiumoxid zugeordnet werden können, das normalerweise bei Temperaturen über 1100°C entsteht, sondern γ -Aluminiumoxid. Das Aluminiumoxid, das nach dem Abbrand der Kohle bei 500°C und anschließender Temperung für 45 Minuten bei 600°C zurückbleibt, hat eine spezifische Oberfläche von 198 m²/g. Nach Temperung bei 1200°C für 4 h entsteht eine Mischung aus alpha- und gamma-Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 14 m²/g. Eine Pyrolyse der mit Aluminiumnitrat imprägnierten Kohle bei 1300°C unter Luftpzutritt führt dagegen direkt zu alpha-Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 1.8 m²/g. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hierdurch klar erkennbar.

Als Beispiel für Materialien, die aus Mischungen von Oxiden bestehen, wurde das Verfahren auf die Mischung von ZrO₂/CeO₂ angewandt, mit überwiegendem ZrO₂-Anteil. Es zeigte sich, dass so erhaltene Mischungen nach 3-stündigem Tempern bei 1000°C unter Luft noch eine spezifische Oberfläche von mehr als 10 m²/g aufweisen. (Beispiele 10-12)

Durch geeignete Wahl der Precursors sind auch ternäre Oxide, wie MgAl₂O₄ mit hoher spezifischer Oberfläche und extremer thermischer Stabilität zugänglich. Auch hier sind nach

1 h Temperiern bei 750°C an Luft noch Oberflächen von über 150 m²/g erreichbar. (Beispiele 7-9)

5 Ein MgAl₂O₄-Spinell wurde durch Imprägnierung von Aktivkohle mit entsprechend konzentrierten Vorläuferlösungen und Temperung der Kohle bei 800°C unter Schutzgas hergestellt. Nach Abbrand der Kohle bei 500°C hatte der Spinell eine spezifische Oberfläche von 209 m²/g, nach Temperung bei 750°C für 1h betrug die spezifischen Oberflächen noch 158 m²/g.

10 Eine mit Aluminiumvorläufer und Iridium(III)-acetylacetonat imprägnierte Probe wurde zunächst unter Schutzgas auf 1100°C geheizt. Nach Abbrand der Kohle in Luft bei 500°C verblieb ein blau-graues Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 323 m²/g. Im Röntgendiffraktogramm waren breite Reflexe von gamma-Aluminiumoxid und IrO₂ erkennbar. Im Transmissionselektronenmikroskop waren Partikel von Iridium und Iridiumoxid in einer Größe von etwa 1 nm über die gesamte Aluminiumoxidmatrix dispergiert zu sehen, 15 neben wenigen großen Partikeln mit einer Größe von etwa 50 nm.

Beispiel 1: Imprägnierung der Kohle mit Aluminiumnitrat

20 58,87g Al(NO₃)₃ · 9H₂O wurden in 28,95g dest. Wasser gelöst. 24 ml dieser Lösung wurden mit 6,0g eines im Vakuum entwässerten Aktivkohle-Pulvers (Fluka 05120) versetzt und 10 min mit einem Magnetrührkern gerührt. Anschließend wurde der Ansatz im Vakuum abgenutscht und der Filterkuchen mechanisch ausgepreßt und 1h bei 80°C im Umluftofen getrocknet.

Auswaage: 17,4 g

25 Beispiel 2: Aluminiumoxide nach Calcinierung bei 800°C unter Schutzgas

4,2g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden in ein Quarzschildchen gefüllt und in ein Quarzrohr eingebracht. Das Quarzrohr wurde mit Argon gespült und mit einer Aufheizrate von 4°C/min unter ständigem Argonstrom in einem Rohrfen auf 800°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung des Quarzrohres auf Raumtemperatur 30 wurde das Material mit Luft in Kontakt gebracht und ausgewogen.

Auswaage: 1,31g eines schwarzen Pulvers

Pyrolyse der Kohlematrix: 1,13g des schwarzen Pulvers wurden in einen offenen Quarziegel gefüllt und in einem Muffelofen unter Luftkontakt 2 Stunden bei 500°C pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

35 Auswaage: 0,29g eines nahezu weißen Pulvers

XRD: gamma-Aluminiunoxid

BET-Oberfläche: 356m²/g

0,14g des bei 500 °C pyrolysierten Materials wurde in einen offenen Quarziegel gefüllt und in einem Muffelofen unter Luftkontakt 15 Stunden bei 1100°C getempert (Aufheizrate 4°C/min).

5 Auswaage: 0,14g eines weißen Pulvers)

XRD: gamma Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 61m²/g

Beispiel 3: Aluminiumoxide nach Calcinierung bei 1100°C unter Schutzgas

10 4,45g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden - wie in Beispiel 2 beschrieben - für 30 min bei 1100°C unter Argon calciniert.

Auswaage: 1,32g eines schwarzen Pulvers

15 1,11g des schwarzen Pulvers wurden 3h bei 500°C unter Luftkontakt im Muffelofen pyrolysiert.

Auswaage: 0,28g eines hellbeigen Pulvers XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 323m²/g

0,16g des hellbeigen Pulvers wurden 1h bei 800°C unter Luftkontakt getempert.

20 Auswaage: 0,16g

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 241m²/g

25 0,10g des hellbeigen, bei 500 °C pyrolysierten Pulvers wurden 3h bei 1100°C unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 0,09g weißes Pulver

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 86 m²/g

30 Beispiel 4: Referenzversuch 1

2,95g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden in einen Quarziegel gefüllt und 30min bei 1100°C unter Luftkontakt calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,22g weißes Pulver

XRD: gamma-Aluminiumoxid

35 BET-Oberfläche: 39m²/g

0,15g des weißen Pulvers wurden 3h bei 1100°C unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 0,15g weißes Pulver

XRD: alpha- und gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 38m²/g

5

Beispiel 5: Referenzversuch 2

1,5ml der unter Beispiel 1 beschriebenen wässrigen Aluminiumnitrat-Lsg. wurde 30min bei 1100°C unter Luftkontakt calciniert (ohne Aktivkohle !) – Aufheizrate 4°C/min –

Auswaage: 0,19g eines weißen Pulvers

10

XRD: alpha-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 1,2m²/g

Beispiel 6: Aluminiumoxide nach Calcinierung bei 1300°C unter Schutzgas

131mg der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden unter Argon in einer Thermal 15 Analysis Cell der Fa. Netsch 2 Stunden bei 1300°C gehalten (Aufheizrate 4°C/min).

Pyrolyse der Kohlematrix: 3h bei 500°C und 45 min bei 650°C im Muffelofen unter Luftkontakt.

Auswaage: 0,03g eines weißen Pulvers

20

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 198m²/g

Untersuchung der thermischen Stabilität

Ca.20 mg des weißen Pulvers wurden 4h bei 1200°C unter Luftkontakt getempert.

25

Auswaage: 18mg weißes Pulver

XRD: gamma- und alpha-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 14m²/g

Beispiel 7: Referenzversuch 3

30 1,56g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden in einen Quarzriegel gefüllt und in einem Hochtemperatur-Muffelofen 2h unter Luftkontakt bei 1300°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,18g weißes Pulver

XRD: alpha-Aluminiumoxid

35

BET-Oberfläche: 1,8 m²/g

Ein Vergleich von Beispiel 6 mit Beispiel 7 zeigt, daß auch nach längerer thermischer Belastung des Materials, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oxid eine deutlich höhere spezifische Oberfläche aufweist als das aus dem Stand der Technik bekannte Material.

5

Beispiel 8: Imprägnierung einer Kohle mit Magnesiumnitrat und Aluminiumnitrat

10,0g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 29,26g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ wurden in 13,3g dest. Wasser zu einer farblosen Lösung aufgelöst.

10 14ml dieser Lösung wurden mit 4,05g eines im Vakuum entwässerten Aktivkohle-Pulvers (Fluka 05120) versetzt, 10 min bei RT gerührt, im Vakuum abgenutscht und der Filterkuchen mechanisch ausgepreßt. Die imprägnierte Kohle wurde 30 min bei 80°C im Umluftofen getrocknet.

Auswaage: 9,8g eines schwarzen Pulvers

15 15
Beispiel 9: $MgAl_2O_4$ nach Calcinierung bei 800°C unter Schutzgas
2,30g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 7 wurden - wie in Beispiel 2 beschrieben - 1h bei 800°C unter Argon im Rohrofen calciniert.

Auswaage: 0,86g schwarzes Pulver

20 20
Pyrolyse der Kohlematrix: 0,79g des schwarzen Pulvers wurden 2h bei 500°C im Muffelofen unter Luftkontakt pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).
Auswaage: 0,25g eines hellbeige-farbenen Pulvers
BET-Oberfläche: 209m²/g

25 25
0,15g des hellbeigen Pulvers wurden 1h bei 750°C unter Luftkontakt im Muffelofen getempert.

Auswaage: 0,15g weißes Pulver

XRD: breite Spinell-Reflexe

30 30
BET-Oberfläche: 158m²/g

Beispiel 10: Referenzversuch 4

1,81g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 7 wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 1h bei 800°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

35 35
Auswaage: 0,20g weißes Pulver

XRD: breite Spinell-Reflexe

BET-Oberfläche: 103m²/g

Beispiel 11: Imprägnierung einer Kohle mit Zirconynitrat und Ceritrat

20ml einer 35 Gew.-%igen ZrO(NO₃)₂-Lösung in verd. HNO₃ (Aldrich) wurden mit 12,5ml einer 1,5 molaren Ce(NO₃)₄-Lösung (Alfa Aesar) (Molverhältnis Zr : Ce = 70 : 30) gemischt. 5 10ml dieser Mischung wurden mit 2,40g einer im Vakuum entwässerten Aktivkohle (Fluka 05120) versetzt, 10 min bei RT gerührt, im Vakuum abgenutscht, mechanisch ausgepreßt und 1h bei 80°C im Umluftofen getrocknet.

Auswaage: 4,5g eines schwarzen Pulvers

10

Beispiel 12: ZrO₂/CeO₂ nach Calcinierung bei 1100°C unter Schutzgas

2,6g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 10 wurden unter Schutzgas im Rohrofen - wie in Beispiel 2 beschrieben - 30min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 1,47g schwarzes Pulver

15

Pyrolyse der Kohlematrix: 1,19g des schwarzen Pulvers wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 2h bei 500°C pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,47g hellgelbes Pulver

XRD: tetragonales Zirconiumoxid, breite Reflexe

20

BET-Oberfläche: 149m²/g

0,18g des hellgelben Pulvers wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 3h bei 1000°C getempert (Aufheizrate 4°C/min)

Auswaage: 0,17g hellgelbes Pulver

25

XRD: tetragonales Zirconiumoxid

BET-Oberfläche: 14,5m²/g

Beispiel 13: Referenzversuch 5

1,40g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 10 wurde im Muffelofen unter Luftkontakt 30min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,26g hellgelbes Pulver

XRD: tetragonales Zirconiumoxid, evtl. Zr_xCe_yO₂

BET-Oberfläche: 2,7m²/g

Beispiel 14: Imprägnierung einer Kohle mit Chromnitrat

20,5g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) wurden in 10g dest. Wasser zu einer tiefblauen Lösung gelöst. 6,0ml der Lösung wurden mit 1,67g einer im Vakuum entwässerten Aktivkohle (Fluka 05120) versetzt und 20min bei RT gerührt. Anschließend wurde der Ansatz im Vakuum abgenutscht, der Filterkuchen mechanisch ausgepreßt und 1h bei 80°C im Umluftofen getrocknet.

Beispiel 15: Cr_2O_3 durch Calcinierung bei 450°C unter Argon

Die unter Beispiel 13 imprägnierte Kohle wurde in ein Quarzschiffchen überführt und in einem Rohrofen calciniert und die Kohlematrix pyrolysiert. Dazu wurde das Material unter Argon auf 450°C erhitzt (Aufheizrate 3°C/min) und 30 min unter ständigem Argonstrom calciniert. Anschließend wurde bei konstanter Ofentemperatur durch Einleiten eines Argon-Luft-Gemisches die Kohlematrix verbrannt. Durch Einstellen des Luftanteils lag die Probentemperatur während des 1-stündigen Pyrolyseverlaufs bei max. 500°C.

Auswaage: 0,52g grünes Pulver (Probe war bei erstem Luftkontakt pyrophor.)

XRD: Cr_2O_3 (Eskolaite)

BET-Oberfläche: 156m²/g

Beispiel 16: Referenzversuch 6

Eine mit $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ imprägnierte Kohle (Vorbereitung wie in Beispiel 13 beschrieben, 1,61g Aktivkohle+ 6ml Chrom(III)-nitrat-Lösung) wurde im Muffelofen unter Luftkontakt in einer offenen Porzellanschale 1h bei 450°C calciniert.

Auswaage: 0,51g graugrünes Pulver

BET-Oberfläche: 70m²/g

25

Beispiel 17: Imprägnierung einer Kohle mit Aluminiumnitrat und Iridium(III)-acetylacetonat

2,70g der mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden mit einer Lösung von 30mg Iridium(III)-acetylacetonat (Aldrich) in 1,5ml Tetrahydrofuran versetzt, intensiv verrührt und leicht gemörsert.

Auswaage: 3,5g schwarzes Pulver

Beispiel 18: Ir/ Al_2O_3 durch Calcinierung bei 1100°C unter Schutzgas

1,69g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 16 wurden unter Argon im Rohrofen - wie in Beispiel 2 beschrieben - 30 min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,76g eines schwarzen Pulvers

Pyrolyse der Kohlematrix: 0,69g des schwarzen Pulvers wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 2h bei 500°C pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,19g blau-graues Pulver

XRD: gamma-Al₂O₃ und breite IrO₂-Reflexe

5 BET-Oberfläche: 323m²/g

TEM-Analyse: gleichmäßige Verteilung von IrO₂ – Partikeln der Größe 1 bis 1,5nm in der gesamten Probe, daneben befinden sich auf der Oberfläche bis ca. 50nm große IrO₂-Partikel

10 80mg des blau-grauen Pulvers wurden 3h bei 1000°C (Aufheizrate 4°C/min) im Muffelofen unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 70mg blau-graues Pulver

BET-Oberfläche: 151m²/g

15 Beispiel 19: Referenzversuch 7

1,69g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 16 wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 30min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,19g hell-graugrünes Pulver

XRD: gamma-Aluminiumoxid und scharfe Ir + IrO₂ – Reflexe

20 BET-Oberfläche: 92m²/g

TEM: ca. 20 bis 500nm große Ir / IrO₂ – Partikel, keine Partikel im 1 bis 1,5nm-Bereich
0,08mg des hell-graugrünen Pulvers wurden 3h bei 1000°C im Muffelofen unter Luftkontakt getempert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,08g hellgraues Pulver

25 XRD: scharfe IrO₂-Reflexe

BET-Oberfläche: 95m²/g

Beispiel 20: Imprägnierung einer Kohle mit Zirconiynitrat

30 11,0 g einer im Vakuum entwässerten Aktivkohle (Fluka 05120) wurden mit 18 ml einer ~35 Gew.-%igen ZrO(NO₃)₂-Lösung in verd. Salpetersäure (Aldrich) versetzt, intensiv verrührt und leicht gemörser. Das erhaltene Material wurde 20h bei Raumtemperatur getrocknet.

Beispiel 21: Zirkon(IV)-oxid nach Calcinerung bei 1100°C unter Schutzgas

18,2 g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 19 wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, 30 min bei 1100°C unter Argon im Rohrofen calciniert. Anschließend wurde das verbliebene schwarze Pulver 1 h bei 650°C unter Luftkontakt im Muffelofen pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

5 Auswaage: 3,5 g eines schwach beigerosa-farbenen Pulvers

XRD: ZrO_2 -Reflexe

BET-Oberfläche: 110 m^2/g

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Materials mit bei hoher Einsatztemperatur hoher spezifischer Oberfläche, wobei das Material, eingebettet in eine Matrix, vorzugsweise durch thermische Vorbehandlung erzeugt und die Matrix anschließend entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Vorbehandlung ein Aufheizen auf eine Temperatur umfasst, die über der Einsatztemperatur liegt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Größe der hergestellten Materialpartikel durch die Matrix nach oben begrenzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Aufheiztemperatur mehr als 100 °C über der Einsatztemperatur liegt.
- 15 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Matrix aus Kohlenstoff besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die thermische Vorbehandlung unter Schutzgas erfolgt und die Kohlenstoffmatrix nach der thermischen Vorbehandlung bei niedrigerer Temperatur durch eine reaktive Gasatmosphäre entfernt wird.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die reaktive Gasatmosphäre Sauerstoff enthält.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, wobei es sich beim Material um Oxid handelt.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Oxid einen Schmelzpunkt oberhalb von 1500°C besitzt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei es sich beim Oxid um ein Oxid der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Mg, Ca, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, U, Th 30 oder der Lanthanide oder um eine Mischung solcher Oxide handelt.
10. Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 – 9.

11. Materialien nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach thermischer Behandlung in Luft bei 1000°C über einen Zeitraum von 3h noch eine spezifische Oberfläche von mindestens 10 m²/g, insbesondere mindestens 50 m²/g aufweisen.

5 12. Materialien nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Trägerkatalysatoren eingesetzt werden.

10 13. Materialien nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oxidische Komponente und eine Metallkomponente enthalten, wobei die Partikel der Metallkomponente in der Mehrheit Größen unter 20 nm aufweisen und die Metallkomponente gegebenenfalls noch durch einen Reduktionsschritt aus oxidischen Partikeln der entsprechenden Größen erhalten werden kann.

15 14. Materialien nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie Partikel der Metallkomponente in der Mehrheit Größen unter 5 nm aufweisen, insbesondere unter 2 nm aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Recd PCT/PTO

10 DEC 2003

International Application No

PCT/03/01969

10/517683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J37/00 B01J35/10 B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^a | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--|-----------------------|
| X | SHIGAPOV A N ET AL: "The preparation of high-surface area, thermally-stable, metal-oxide catalysts and supports by a cellulose templating approach" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 210, no. 1-2, 9 March 2001 (2001-03-09), pages 287-300, XP004272630 ISSN: 0926-860X cited in the application the whole document Besonders: Seite 287 (Einführung), Seite 289 (Katalysatoren und Träger und Tabelle 2), Seite 291 (Verbrennung und Kalzinierung), Seiten 295-296 (Beispiel), Seite 300 (links, zweite Absatz) -- -/- | 1-14 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 September 2003

19/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/01969

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | SCHMIDT W ET AL: "A novel synthesis route for high surface area spinels using ion exchanged zeolites as precursors" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 48, no. 1-3, 1 November 2001 (2001-11-01), pages 89-94, XP004332131 ISSN: 1387-1811 the whole document Besonders: Seite 90, rechte Spalte, letzte absatz; Seite 91, rechte Spalte, letzte absatz, bis Seite 92, Ende der Rechter Spalte; Seite 94, linke Spalte, letzte absatz --- | 1-3,8-14 |
| X | SCHMIDT W ET AL: "NANOSIZED TRANSITION METAL SPINELS WITH HIGH SURFACE AREAS FROM ZEOLITE PRECURSORS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 13, no. 2, 1 February 2001 (2001-02-01), pages 607-612, XP001005180 ISSN: 0897-4756 cited in the application the whole document --- | 1-3,8-14 |
| X | EP 0 552 133 A (INST GAS TECHNOLOGY) 21 July 1993 (1993-07-21) claims; examples I-V --- | 10-14 |
| A | | 1-9 |
| A | DE 17 92 188 A (ROCHUS WALTER DR) 14 October 1971 (1971-10-14) the whole document --- | 10-14 |
| X | EP 0 685 435 A (ROHM & HAAS) 6 December 1995 (1995-12-06) claims; example 1 ----- | 10-14 |
| A | | 1-9 |

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/01969

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------|--|------------------|
| EP 0552133 | A 21-07-1993 | US | 5240493 A | | 31-08-1993 |
| | | EP | 0552133 A1 | | 21-07-1993 |
| | | JP | 2502251 B2 | | 29-05-1996 |
| | | JP | 6134294 A | | 17-05-1994 |
| | | US | 5338334 A | | 16-08-1994 |
| | | US | 6093234 A | | 25-07-2000 |
| DE 1792188 | A 14-10-1971 | DE | 1792188 A1 | | 14-10-1971 |
| EP 0685435 | A 06-12-1995 | BR | 9502594 A | | 26-08-1997 |
| | | CA | 2150079 A1 | | 01-12-1995 |
| | | EP | 0685435 A2 | | 06-12-1995 |
| | | FI | 952104 A | | 01-12-1995 |
| | | JP | 7328420 A | | 19-12-1995 |

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/01969

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J37/00 B01J35/10 B01J35/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | SHIGAPOV A N ET AL: "The preparation of high-surface area, thermally-stable, metal-oxide catalysts and supports by a cellulose templating approach" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 210, Nr. 1-2, 9. März 2001 (2001-03-09), Seiten 287-300, XP004272630 ISSN: 0926-860X in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Besonders: Seite 287 (Einführung), Seite 289 (Katalysatoren und Träger und Tabelle 2), Seite 291 (Verbrennung und Kalzinierung), Seiten 295-296 (Beispiel), Seite 300 (links, zweite Absatz) --- -/- | 1-14 |

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

12. September 2003

19/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gosselin, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/01969

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | SCHMIDT W ET AL: "A novel synthesis route for high surface area spinels using ion exchanged zeolites as precursors" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, Bd. 48, Nr. 1-3, 1. November 2001 (2001-11-01), Seiten 89-94, XP004332131 ISSN: 1387-1811 das ganze Dokument Besonders: Seite 90, rechte Spalte, letzte absatz; Seite 91, rechte Spalte, letzte absatz, bis Seite 92, Ende der Rechter Spalte; Seite 94, linke Spalte, letzte absatz --- | 1-3,8-14 |
| X | SCHMIDT W ET AL: "NANOSIZED TRANSITION METAL SPINELS WITH HIGH SURFACE AREAS FROM ZEOLITE PRECURSORS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 13, Nr. 2, 1. Februar 2001 (2001-02-01), Seiten 607-612, XP001005180 ISSN: 0897-4756 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | 1-3,8-14 |
| X | EP 0 552 133 A (INST GAS TECHNOLOGY) 21. Juli 1993 (1993-07-21) Ansprüche; Beispiele I-V --- | 10-14 |
| A | | 1-9 |
| A | DE 17 92 188 A (ROCHUS WALTER DR) 14. Oktober 1971 (1971-10-14) das ganze Dokument --- | 10-14 |
| X | EP 0 685 435 A (ROHM & HAAS) 6. Dezember 1995 (1995-12-06) Ansprüche; Beispiel 1 ----- | 10-14 |
| A | | 1-9 |

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/01969

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|----|--------------------------------|--|----------------------------|
| EP 0552133 | A | 21-07-1993 | US | 5240493 A | | 31-08-1993 |
| | | | EP | 0552133 A1 | | 21-07-1993 |
| | | | JP | 2502251 B2 | | 29-05-1996 |
| | | | JP | 6134294 A | | 17-05-1994 |
| | | | US | 5338334 A | | 16-08-1994 |
| | | | US | 6093234 A | | 25-07-2000 |
| DE 1792188 | A | 14-10-1971 | DE | 1792188 A1 | | 14-10-1971 |
| EP 0685435 | A | 06-12-1995 | BR | 9502594 A | | 26-08-1997 |
| | | | CA | 2150079 A1 | | 01-12-1995 |
| | | | EP | 0685435 A2 | | 06-12-1995 |
| | | | FI | 952104 A | | 01-12-1995 |
| | | | JP | 7328420 A | | 19-12-1995 |

BEST AVAILABLE COPY